

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-339846

(43) 公開日 平成11年(1999)12月10日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

H 0 1 M 10/28

H 0 1 M 10/28

Z

4/48

4/48

4/52

4/52

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平11-36497

(22) 出願日 平成11年(1999) 2月15日

(31) 優先権主張番号 特願平10-96866

(32) 優先日 平10(1998) 3月24日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000001889

三洋電機株式会社

大阪府守口市京阪本通 2丁目5番5号

(72) 発明者 徳田 光紀

大阪府守口市京阪本通 2丁目5番5号 三

洋電機株式会社内

(72) 発明者 矢野 睦

大阪府守口市京阪本通 2丁目5番5号 三

洋電機株式会社内

(72) 発明者 野上 光造

大阪府守口市京阪本通 2丁目5番5号 三

洋電機株式会社内

(74) 代理人 弁理士 松尾 智弘

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 密閉型アルカリ亜鉛蓄電池

(57) 【要約】

【課題解決手段】 充放電反応において可逆性を有する物質を活性物質とする筒状の正極と、セパレータと、前記筒状の正極の筒内に前記セパレータを介して配された負極と、アルカリ電解液とを有し、少なくとも充放電サイクル初期においては正極容量が負極容量よりも小さい密閉型アルカリ亜鉛蓄電池であって、充放電サイクル初期の満充電状態時には負極に存在する未充電活性物質の理論容量が電池容量の0.3~1.8倍となり、また充放電サイクル初期の完全放電状態時には負極に存在する亜鉛の理論容量が電池容量の0.6~2.5倍となるように、電池組立時の負極中の未充電活性物質及び亜鉛の各量が設定されている。

【効果】 充放電サイクル特性の良い密閉型アルカリ亜鉛蓄電池が提供される。

【特許請求の範囲】

【請求項1】充放電反応において可逆性を有する物質を
活物質とする筒状の正極と、セパレータと、前記筒状の
正極の筒内に前記セパレータを介して配された負極と、
アルカリ電解液とを有し、少なくとも充放電サイクル初
期においては正極容量が負極容量よりも小さい密閉型アル
カリ亜鉛蓄電池であって、充放電サイクル初期の満充
電状態時には負極に存在する未充電活物質の理論容量P
が電池容量の0.3～1.8倍となり、また充放電サイ
クル初期の完全放電状態時には負極に存在する亜鉛の理
論容量Qが電池容量の0.6～2.5倍となるように、
電池組立時の負極中の未充電活物質及び亜鉛の各量が設
定されていることを特徴とする密閉型アルカリ亜鉛蓄電
池。

【請求項2】前記電池組立時の負極中の未充電活物質が
水酸化亜鉛である請求項1記載の密閉型アルカリ亜鉛蓄
電池。

【請求項3】前記充放電反応において可逆性を有する物
質が、充電状態において γ -NiOOH型結晶構造を有
する物質である請求項1記載の密閉型アルカリ亜鉛蓄電
池。

【請求項4】前記正極が円筒形であり、且つ前記負極が
円筒形又は円柱形である請求項1記載の密閉型アルカリ
亜鉛蓄電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、筒状の正極と、セ
パレータと、筒状の正極の筒内にセパレータを介して配
された負極と、アルカリ電解液とを有し、少なくとも充
放電サイクル初期においては正極容量が負極容量よりも
小さい、すなわち電池容量が正極容量によって規制され
る密閉型アルカリ亜鉛蓄電池に係わり、詳しくはこの種
の電池の充放電サイクル特性を改善することを目的とし
た、負極の改良に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】密閉型
アルカリ亜鉛蓄電池では、負極活物質として亜鉛が使用
される。亜鉛は電気化学当量が小さく、しかも電位が卑
であるので、これを負極活物質として使用することによ
り、エネルギー密度の高いアルカリ蓄電池を得ることが
可能となる。なお、亜鉛を使用すると、充電時にデンド
ライト（樹枝状の電析物）が生成し、これが成長してセ
パレータを貫通すると、内部短絡を引き起こすので、こ
れを防止するために、実用電池では、複数枚のセパレー
タを重ね合わせた積層セパレータなど、機械的強度の大
きいセパレータを用いる必要がある。

【0003】ところで、密閉型アルカリ亜鉛蓄電池とし
ては、正極と負極（亜鉛極）とをセパレータを介して巻
回して成る渦巻電極体を使用したもの（以下、「スパイ
ラル型電池」と称する。）、筒状の正極の筒内にセパ

ータを介して負極を配した筒状電極体を使用したもの
（以下、「インサイドアウト型電池」と称する。）など
がある。

【0004】スパイラル型電池は、渦巻電極体の構造が
複雑であるとともに、積層セパレータなどの高価なセパ
レータを多量に必要とするので、製造コストが高いとい
う欠点がある。また、セパレータを多量に使用するスパ
イラル型電池では、活物質の充填量を少くせざるを得
ず、セパレータに因るエネルギー密度の低下が大きい
という欠点もある。さらに、スパイラル型電池では、充電
時に正極から発生する酸素を負極で吸収させる方式が採
られているが、正極と負極の間にはセパレータが介在す
るために、負極での酸素ガスの吸収が円滑に行われず、
このため充放電を繰り返すと電池缶内の圧力が上昇して
漏液が起こり易いという欠点もある。

【0005】一方、インサイドアウト型電池は、筒状電
極体の構造が簡単であるとともに、高価なセパレータを
多量に必要としないので、製造コストが安いという利点
がある。また、セパレータを多量に使用しないので、セ
パレータに因るエネルギー密度の低下が小さいという利
点もある。さらに、正極（正極活物質）の充放電反応の
可逆性が成立する範囲に亜鉛極の容量を規制すれば、充
電時に正極から酸素が発生しないようにすることもでき
る。

【0006】例えば、特公昭50-2251号公報で
は、二酸化マンガ（ MnO_2 ）を主体とする正極の充
放電反応の可逆性が成立する範囲に、負極容量を規制し
たアルカリ亜鉛蓄電池が提案されている。この電池は、
二酸化マンガが1モル当たり0.4電子以上放電する
と不可逆な四酸化三マンガ（ Mn_3O_4 ）が生成して
充電しても二酸化マンガに戻らなくなり、正極の充放
電反応の可逆性が成立しなくなることに鑑み、二酸化マ
ングが0.4電子以上放電しないように正極と負極の
容量比を規制した電池である。

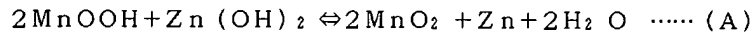
【0007】また、特開昭62-143368号公報で
は、正極活物質たる二酸化マンガ100重量部に対し
て酸化銀を5～20重量部添加したアルカリ亜鉛蓄電池
が提案されている。この電池は、充電電圧を所定値以下
に設定して定電圧充電するか、或いは、充電終止電圧を
所定値以下に設定して定電流充電することにより、充電
時の正極からの酸素の発生を抑制するようにした電池で
ある。

【0008】しかしながら、上記の従来のアルカリ亜鉛
蓄電池はいずれも、電池容量が負極容量により規制され
る電池（負極支配型電池）であるため、これらの電池に
は、充放電を数サイクル繰り返すと電池容量が大きく低
下するという問題がある。負極支配型電池の電池容量が
このように大きく低下する理由は、次のとおりである。

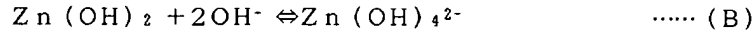
【0009】式（A）は二酸化マンガを正極活物質と
するアルカリ亜鉛蓄電池の充放電反応である。また、式

(B)は亜鉛の平衡状態式である。式(A)及び(B) *を示す。

中の矢符の右向きが充電反応を示し、左向きが放電反応* 【0010】



【0011】



【0012】式(A)に示すように充電反応は水が生成する反応であるので、充電すると水酸化物イオンの濃度が減少する。水酸化物イオンの濃度が減少すると、式(B)の平衡が左方向にシフトし、亜鉛の溶解度が減少して、充電不良が起こり易くなるので、負極から水素が発生し易くなる。一方、放電反応は水が消費される反応であるので、充放電を繰り返すと負極が不働態化(電解液が反応サイトに供給されにくくなって放電が困難になる現象)し易くなる。水の減少が負極の反応サイトへの電解液の供給不足をもたらすのである。このようなアルカリ亜鉛蓄電池における負極の充電不良及び不働態化は、負極の反応深度が浅いスパイラル型電池ではあまり問題にならないが、負極の反応深度が深いインサイドアウト型電池では、充放電サイクル特性低下の大きな要因になる。

【0013】本発明は、以上の事情に鑑みなされたものであって、充放電サイクル特性の良いインサイドアウト型電池を提供することを目的とする。

【0014】

【課題を解決するための手段】本発明に係る密閉型アルカリ亜鉛蓄電池(本発明電池)は、充放電反応において可逆性を有する物質を活物質とする筒状の正極と、セパレータと、前記筒状の正極の筒内に前記セパレータを介して配された負極と、アルカリ電解液とを有し、少なくとも充放電サイクル初期においては正極容量が負極容量よりも小さい密閉型アルカリ亜鉛蓄電池であって、充放電サイクル初期の満充電状態時には負極に存在する未充電活物質の理論容量Pが電池容量の0.3~1.8倍となり、また充放電サイクル初期の完全放電状態時には負極に存在する亜鉛の理論容量Qが電池容量の0.6~2.5倍となるように、電池組立時の負極中の未充電活物質及び亜鉛の各量が設定されていることを特徴とする。

【0015】本発明電池は、少なくとも充放電サイクル初期においては正極容量が負極容量より小さい、すなわち電池容量が正極容量により規制される電池(正極支配型電池)である。なお、「少なくとも充放電サイクル初期においては」なる限定は、充放電サイクル初期においてはアルカリ亜鉛蓄電池の充放電効率が100%であること、及び、一般に亜鉛は正極活物質に比べて劣化し易いために、充放電サイクル初期においては正極容量が負極容量より小さくても、充放電を長期繰り返すと、正極容量が負極容量より大きくなる場合があることを考慮したからである。従来の密閉型アルカリ亜鉛蓄電池では、正極活物質として、正極の充電電位を規制して充電すれ

※ば正極からの酸素の発生を抑制できる MnO_2 を使用していたために、可逆的な反応の電気容量を得るためこれらの物質を多量に使用しなければならない負極支配型の容量設計を止むを得ず採用していたが、正極活物質として、充放電反応において可逆性を有し、正極の充電電位規制により、酸素の発生を抑制できる物質を使用すれば、本発明電池の如く正極支配型の容量設計を採用しても、充電時に正極から酸素が発生することはない。

【0016】充放電反応において可逆性を有し、しかも正極の電位の充電電位規制により、酸素発生を抑制できる物質としては、放電状態における結晶構造が $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 型結晶構造であり、充電状態における結晶構造が $\gamma\text{-NiOOH}$ 型結晶構造である、 $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ と Mn との固溶体が例示される。

【0017】充放電サイクル初期の満充電状態時に負極に存在する未充電活物質の理論容量Pが電池容量の0.3~1.8倍に規制される理由は、0.3倍未満の場合は、電池容量が負極容量により規制されるようになるために、容量低下を招き、一方1.8倍を超える場合は、過剰の未充電活物質により負極の電子伝導性が低下するとともに、電解液の注液量の減少によりイオン伝導性が低下するために、放電時の亜鉛の利用率が低下するからである。未充電活物質の具体例としては、水酸化亜鉛($\text{Zn}(\text{OH})_2$)及び酸化亜鉛(ZnO)が挙げられる。水酸化亜鉛が好ましい。水酸化亜鉛を使用すると電池系内の水分子が増加し、亜鉛が放電時に不働態化しにくくなるので、酸化亜鉛を使用した場合に比べて、充放電サイクル特性が向上するからである。また、充放電サイクル初期の完全放電状態時に負極に存在する亜鉛の理論容量Qが電池容量の0.6~2.5倍に規制される理由は、0.6倍未満の場合は、電池容量が負極容量により規制されるようになるため容量低下を招き、一方2.5倍を超える場合は、電解液の注液量の減少によりイオン伝導性が低下するために、放電時の亜鉛の利用率が低下するからである。なお、上記の満充電状態時に存在する未充電活物質の理論容量P及び完全放電状態時に存在する亜鉛の理論容量Qについての好適な数値範囲は、電池の形状及び容量に関係なく、普遍的なものである。正極及び負極の形状は、特に限定されないが、筒状の正極の筒内に負極が配されることから、正極を円筒形、負極を円筒形又は円柱形とすることが好ましい。セパレータを隔てた正極と負極との対向距離を、正極及び負極の全体にわたって等しくすることができるところからである。

【0018】上述の如く、本発明電池では、負極中の未充電活物質及び亜鉛の各量が適正に設定されているの

で、充放電サイクルにおいて亜鉛が劣化しにくい。

【0019】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明は下記実施例に何ら限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲において適宜変更して実施することが可能なものである。

【0020】（実験1）この実験では、充放電サイクル初期の満充電状態時に負極に存在する未充電活物質の理論容量Pと充放電サイクル特性の関係を調べた。

【0021】〔正極の作製〕硫酸ニッケル0.2モルと硫酸マンガン0.1モルとを溶かした水溶液1リットルに、10重量%アンモニア水と10重量%水酸化ナトリウム水溶液を滴下して液のpHを10.0±0.4に調整し、沈殿物を生成せしめた。次いで、この沈殿物をろ過し、室温にて20重量%水酸化カリウム水溶液中に1週間浸漬した後、上澄み液を除去し、大量の水で洗浄し、ろ過し、乾燥して、正極活物質を作製した。X線回折及び電子プローブ微小分析（EPMA；Electron Probe Microanalyser）により、この正極活物質が α -Ni(OH)₂型結晶構造を有する、 α -Ni(OH)₂とMnとの固溶体であることを確認した。次いで、上記の正極活物質90重量部と、黒鉛10重量部と、水10重量部とを、30分間かけて混合し、加圧成型して、外径13.3mm、内径10.3mm、高さ12mmの円筒形の正極を作製した。電池の製造においては、この正極を3個縦に重ねて1個の円筒形の正極として使用した。

【0022】〔負極の作製〕亜鉛（Zn）と酸化亜鉛（ZnO）との種々の割合の混合物に、三酸化二インジウム（In₂O₃）、CMC（カルボキシメチルセルロース）、PTFE（ポリテトラフルオロエチレン）及び水を加えて混練してペーストを調製し、このペーストをインジウムめっきした銅製の負極集電棒（2.5mmφ径）の外周面に塗布し、圧着して、高さ38mmの円柱形の負極を作製した。亜鉛と酸化亜鉛と三酸化二インジウムとCMCとPTFEの総量に対する三酸化二インジウム、CMC及びPTFEの各比率は、それぞれ2.5重量%、1.0重量%及び0.5重量%とした。また、亜鉛と酸化亜鉛の総量に対する水の比率は、約20重量%とした。

【0023】〔電池の作製〕上記の正極及び負極を用いて、インサイドアウト型の密閉型アルカリ亜鉛蓄電池A11～A16（本発明電池）、B11、B12（比較電池）を作製した。電解液としては、40重量%の水酸化カリウム水溶液を使用し、これを各電池の正極及び負極が完全に浸漬される状態まで注液した。各電池に使用した亜鉛、酸化亜鉛及び電解液の各量、充放電サイクル初期の満充電状態時に負極に存在する未充電活物質の理論容量Pの電池容量に対する倍率（Pの倍率）、並びに、充放電サイクル初期の完全放電状態時に負極に存在する亜鉛の理論容量Qの電池容量に対する倍率（Qの倍率）を、表1に示す。Pの倍率及びQの倍率の算出方法を、本発明電池A13の場合を例にして、下記に示す。

【0024】（Pの倍率の算出方法）充放電サイクル初期の満充電状態時に負極に存在する未充電活物質とは、充電されなかった酸化亜鉛を意味する。本発明電池は、電池容量が正極容量により規制される電池であるから、充放電サイクル初期の電池容量は、正極活物質の容量である1Ahである。酸化亜鉛の理論容量は0.658Ah/gであるから、電極作製時に充填した酸化亜鉛の容量は1.64Ah（0.658Ah/g×2.5g）となり、充放電サイクル初期の満充電状態時に負極に存在する未充電活物質の理論容量Pは、0.64Ah（1.64Ah-1Ah）となる。これより、Pの倍率（未充電活物質の理論容量P/電池容量）は、少数点以下2桁目を四捨五入して、約0.6（0.64Ah/1Ah）となる。

【0025】（Qの倍率の算出方法）充放電サイクル初期の放電時には、酸化亜鉛が充電されて生成した亜鉛の容量分、すなわち1Ahが放電される。したがって、充放電サイクル初期の完全放電状態時に負極に存在する亜鉛の量は、電極作製時に充填した亜鉛の量に等しい。亜鉛の理論容量は0.820Ah/gであるから、充放電サイクル初期の完全放電状態時に負極に存在する亜鉛の理論容量Qは、1.23Ah（0.820Ah/g×1.5g）となる。これより、Qの倍率（未放電亜鉛の理論容量Q/電池容量）は、少数点以下2桁目を四捨五入して、約1.2（1.23Ah/1Ah）となる。

【0026】

40 【表1】

| 電池 | Zn (g) | ZnO (g) | 電解液 (g) | Pの 倍率 | Qの 倍率 | 1サイクル目 の放電容量 (mAh) | 10サイクル 目の放電容量 (mAh) |
|----------|-----------|------------|------------|----------|----------|--------------------------|---------------------------|
| 比較電池B11 | 1.5 | 1.8 | 3.4 | 0.1 | 1.2 | 900 | 770 |
| 本発明電池A11 | 1.5 | 1.9 | 3.0 | 0.3 | 1.2 | 1000 | 980 |
| 本発明電池A12 | 1.5 | 2.0 | 2.9 | 0.3 | 1.2 | 1010 | 990 |
| 本発明電池A13 | 1.5 | 2.5 | 2.5 | 0.6 | 1.2 | 1020 | 990 |
| 本発明電池A14 | 1.5 | 3.0 | 2.3 | 1.0 | 1.2 | 1040 | 1000 |
| 本発明電池A15 | 1.5 | 3.5 | 2.1 | 1.3 | 1.2 | 1050 | 1010 |
| 本発明電池A16 | 1.5 | 4.2 | 1.8 | 1.8 | 1.2 | 1020 | 1000 |
| 比較電池B12 | 1.5 | 4.5 | 1.7 | 2.0 | 1.2 | 950 | 770 |

【0027】図1は、作製したインサイドアウト型電池の断面図である。図示のインサイドアウト型電池aは、有底円筒形の正極缶（正極外部端子）1、負極蓋（負極外部端子）2、絶縁パッキング3、負極集電棒4、円筒形の正極（ニッケル極）5、セロファンとビニロン不織布を積層した有底円筒形の積層セパレータ6、円柱形の負極（亜鉛極）7などからなる。

【0028】正極缶1には、正極缶1の円筒部の内周面に円筒の外周面を当接させて、円筒状の正極5が収納されており、正極5の内周面には、積層セパレータ6が圧接されており、積層セパレータ6の内面には、円柱形の負極7が圧接されている。円柱形の負極7には、正極缶1と負極蓋2とを電気的に絶縁する絶縁パッキング3により一端を支持された負極集電棒4が挿入されている。正極缶1の開口部は、負極蓋2により閉蓋されている。電池の密閉は、正極缶1の開口部に絶縁パッキング3を嵌め込み、その上に負極蓋2を載置した後、正極缶の開口端を内側にかしめることによりなされている。

【0029】〔各電池の1サイクル目及び10サイクル目の放電容量〕負極のみが異なる上記の8種の密閉型アルカリ亜鉛蓄電池について、100mAで電池電圧が1.95Vに上昇するまで充電した後、100mAで電池電圧が1.0Vに低下するまで放電する工程を1サイクルとする充放電を10サイクル行って、各電池の1サイクル目及び10サイクル目の放電容量を調べた。結果を先の表1に示す。なお、この実験で使用した正極活物質、すなわち α -Ni(OH)₂とMnとの固溶体物質が、充電により γ -NiOOH型結晶構造を有する物質に変化すること、及び、充電時に正極から酸素が発生しないところの充放電反応において可逆性を有する物質であることを確認した。

20

30

40

*

*【0030】表1に示すように、本発明電池A11～A16では、10サイクル目において放電容量がそれほど減少していないのに対して、比較電池B11、B12では、10サイクル目において放電容量が大きく減少している。この結果から、充放電サイクル初期（例えば、1サイクル目）の満充電状態時に負極に存在する未充活物質の理論容量Pが電池容量の0.3～1.8倍となるように、電池組立時の負極中の未充活物質及び亜鉛の各量を設定することにより、充放電サイクル特性の良いインサイドアウト型電池が得られることが分かる。

【0031】〈実験2〉この実験では、充放電サイクル初期の完全放電状態時に負極に存在する亜鉛の理論容量Qと充放電サイクル特性の関係を調べた。

【0032】負極を作製する際に使用する亜鉛及び酸化亜鉛の各量、並びに、電解液（40重量%水酸化カリウム水溶液）の量を、表2に示すように変更したこと以外は実験1と同様にして、本発明電池A21～A25及び比較電池B21、B22を作製した。各電池に使用した亜鉛、酸化亜鉛及び電解液の各量、充放電サイクル初期の満充電状態時に負極に存在する未充活物質の理論容量Pの電池容量に対する倍率（Pの倍率）、並びに、充放電サイクル初期の完全放電状態時に負極に存在する亜鉛の理論容量Qの電池容量に対する倍率（Qの倍率）を、表2に示す。次いで、実験1で行ったものと同じ条件の充放電サイクル試験を行い、各電池の1サイクル目及び10サイクル目の放電容量を調べた。結果を表2に示す。表2には、本発明電池A13の結果も表1より転記して示してある。

【0033】

〔表2〕

| 電池 | Zn (g) | ZnO (g) | 電解液 (g) | Pの 倍率 | Qの 倍率 | 1サイクル目 の放電容量 (mAh) | 10サイクル 目の放電容量 (mAh) |
|----------|-----------|------------|------------|----------|----------|--------------------------|---------------------------|
| 比較電池B21 | 0.5 | 2.5 | 3.5 | 0.6 | 0.4 | 800 | 750 |
| 本発明電池A21 | 0.7 | 2.5 | 3.3 | 0.6 | 0.6 | 990 | 960 |
| 本発明電池A22 | 1.0 | 2.5 | 2.9 | 0.6 | 0.8 | 1010 | 990 |
| 本発明電池A13 | 1.5 | 2.5 | 2.5 | 0.6 | 1.2 | 1020 | 990 |
| 本発明電池A23 | 2.0 | 2.5 | 2.3 | 0.6 | 1.6 | 1030 | 1000 |
| 本発明電池A24 | 2.5 | 2.5 | 2.1 | 0.6 | 2.1 | 1020 | 990 |
| 本発明電池A25 | 3.1 | 2.5 | 1.9 | 0.6 | 2.5 | 1000 | 960 |
| 比較電池B22 | 3.5 | 2.5 | 1.7 | 0.6 | 2.9 | 910 | 670 |

【0034】表2に示すように、本発明電池A21～A25では、10サイクル目において放電容量がそれほど減少していないのに対して、比較電池B21、B22では、10サイクル目において放電容量が大きく減少している。この結果から、充放電サイクル初期の完全放電状態時に負極に存在する亜鉛の理論容量Qが電池容量の0.6～2.5倍となるように、電池組立時の負極中の未充電活物質及び亜鉛の各量を設定することにより、充放電サイクル特性の良いインサイドアウト型電池が得られることが分かる。

【0035】〈実験3〉この実験では、未充電活物質の種類と充放電サイクル特性の関係を調べた。

【0036】酸化亜鉛に代えて、酸化亜鉛と水酸化亜鉛($Zn(OH)_2$)との混合物又は水酸化亜鉛を使用し*

*たこと以外は実験1での本発明電池A13の作製方法と同様にして、本発明電池A31～A34を作製した。各電池に使用した亜鉛、酸化亜鉛、水酸化亜鉛及び電解液の各量、充放電サイクル初期の満充電状態時に負極に存在する未充電活物質の理論容量Pの電池容量に対する倍率(Pの倍率)、並びに、充放電サイクル初期の完全放電状態時に負極に存在する亜鉛の理論容量Qの電池容量に対する倍率(Qの倍率)を、表3に示す。次いで、実験1で行ったものと同じ条件の充放電サイクル試験を行い、各電池の1サイクル目及び10サイクル目の放電容量を調べた。結果を表3に示す。表3には、本発明電池A13の結果も表1より転記して示してある。

【0037】

【表3】

| 電池 | Zn (g) | ZnO (g) | Zn(OH) ₂ (g) | 電解液 (g) | Pの 倍率 | Qの 倍率 | 1サイクル目 の放電容量 (mAh) | 10サイクル 目の放電容量 (mAh) |
|----------|-----------|------------|----------------------------|------------|----------|----------|--------------------------|---------------------------|
| 本発明電池A13 | 1.5 | 2.5 | 0 | 2.5 | 0.6 | 1.2 | 1020 | 990 |
| 本発明電池A31 | 1.5 | 1.5 | 1.0 | 2.5 | 0.6 | 1.2 | 1020 | 1000 |
| 本発明電池A32 | 1.5 | 1.0 | 1.5 | 2.5 | 0.6 | 1.2 | 1020 | 1000 |
| 本発明電池A33 | 1.5 | 0.5 | 2.0 | 2.5 | 0.6 | 1.2 | 1020 | 1010 |
| 本発明電池A34 | 1.5 | 0 | 2.5 | 2.5 | 0.6 | 1.2 | 1030 | 1020 |

【0038】表3より、負極を作製する際に使用する未充電活物質としては、水酸化亜鉛が好ましいことが分かる。なお、本発明電池A34の1サイクル目の放電容量が本発明電池A13及びA31～33の1サイクル目の放電容量に比べて若干大きいのは、電池系内の水分子が若干増加したために、正極の利用率が幾分向上したためである。

【0039】上記の実施例では、充電したのち初回の放電を行う充電スタート型のインサイドアウト型電池について説明したが、本発明は、充電することなく初回の放電を行うことができる放電スタート型のインサイドアウト型電池にも適用可能である。

【0040】

【発明の効果】本発明により、充放電サイクル特性の良※

※い密閉型アルカリ亜鉛蓄電池が提供される。

【図面の簡単な説明】

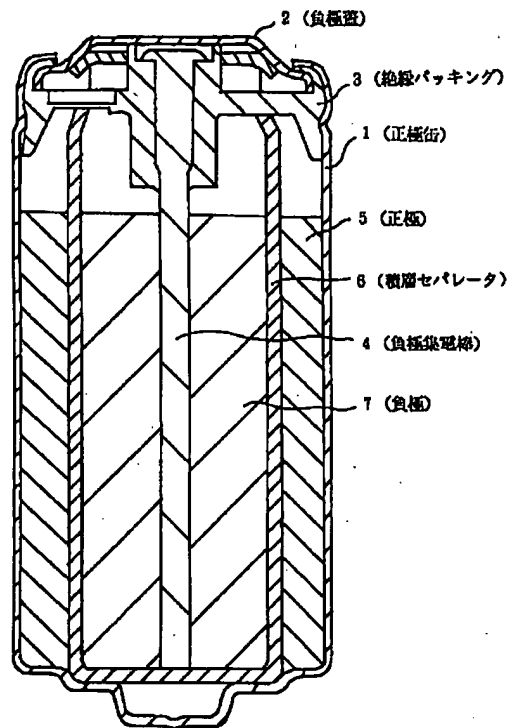
【図1】実施例で作製した密閉型アルカリ亜鉛蓄電池の断面図である。

【符号の説明】

- a インサイドアウト型電池(本発明電池)
- 1 正極缶
- 2 負極蓋
- 3 絶縁パッキング
- 4 負極集電棒
- 5 正極(ニッケル極)
- 6 積層セパレータ
- 7 負極(亜鉛極)

【図1】

a (インサイドアウト型電池)



フロントページの続き

(72)発明者 藤谷 伸
 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
 洋電機株式会社内

(72)発明者 西尾 晃治
 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
 洋電機株式会社内

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN(11)Publication number : **11-339846**(43)Date of publication of application : **10.12.1999**

(51)Int.Cl. **H01M 10/28**
 H01M 4/48
 H01M 4/52

(21)Application number : **11-036497**(71)Applicant : **SANYO ELECTRIC CO LTD**(22)Date of filing : **15.02.1999**(72)Inventor : **TOKUDA MITSUNORI**
YANO MUTSUMI
NOGAMI MITSUZO
FUJITANI SHIN
NISHIO KOJI

(30)Priority

Priority number : **10 96866** Priority date : **24.03.1998** Priority country : **JP**

(54) SEALED ALKALINE ZINC STORAGE BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a sealed alkaline zinc storage battery that has a good charge and discharge cycle characteristics.

SOLUTION: A sealed alkaline zinc storage battery has a cylindrical positive electrode whose active material is a material having reversibility in the charge and discharge reaction; a separator; a negative electrode disposed in the cylinder of the cylindrical positive electrode through the separator; and an alkaline electrolyte, the battery whose positive electrode capacity is smaller than its negative electrode capacity at least in its initial charge and discharge cycle. Each of amounts of a non-charged material and zinc in the negative electrode during assembly of the battery is set so that the theoretical capacity of the non-charged active material that exists in the negative electrode becomes 0.3 to 1.8 times as much as the battery capacity when the battery is full-charged in the initial charge and discharge cycle, while the theoretical capacity of zinc that exists in the negative electrode becomes 0.6 to 2.5 times as much as the battery capacity when full-discharged.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 20.12.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's
decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of
rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] this invention has a tubed positive electrode, separator, the negative electrode allotted through separator in the cylinder of a tubed positive electrode, and the alkali electrolytic solution, and at least in the early stages of a charge-and-discharge cycle, positive-electrode capacity is smaller than negative-electrode capacity, namely, it relates to improvement of the negative electrode aiming at improving the charge-and-discharge cycle property of this kind of cell in detail with respect to the closed mold alkali zinc battery by which cell capacity is regulated by positive-electrode capacity.

[0002]

[Description of the Prior Art] By the closed mold alkali zinc battery, zinc is used as a negative-electrode active material. The electrochemical equivalent of zinc is small, and since potential is moreover **, it becomes possible by using this as a negative-electrode active material to obtain an alkaline battery with a high energy density. In addition, in order to prevent this since an internal short circuit is caused if a dendrite (electrocrystallization object of arborescence) will generate at the time of charge, this will grow, if zinc is used, and separator is penetrated, it is necessary to use large separator of a mechanical strength, such as laminating separator which piled up the separator of two or more sheets, by the practical use cell.

[0003] By the way, there are what used the swirl electrode object which winds a positive electrode and a negative electrode (zinc pole) through separator as a closed mold alkali zinc battery, and changes (a "spiral type cell" is called hereafter.), a thing (an "inside-out type cell" is called hereafter.) which used the tubed electrode object which allotted the negative electrode through separator in the cylinder of a tubed positive electrode.

[0004] Since it needs separator with expensive laminating separator etc. for a large quantity while the spiral type cell has the complicated structure of a swirl electrode object, it has the fault that a manufacturing cost is high. Moreover, by the spiral type cell which uses separator so much, about the fill of an active material, a few kink colander is not obtained but there is also a fault that the fall of the energy density based on separator is large. Furthermore, although the method which makes the oxygen generated from a positive electrode at the time of charge absorb by the negative electrode is taken by the spiral type cell, since separator intervenes between a positive electrode and a negative electrode, when absorption of the oxygen gas in a negative electrode is not performed smoothly but charge and discharge are repeated for this reason, there is also a fault that the pressure in a cell can rise and a liquid spill tends to take place.

[0005] On the other hand, since the inside-out type cell does not need expensive separator for a large quantity while it is simple for the structure of a tubed electrode object, it has the advantage that a manufacturing cost is cheap. Moreover, since separator is not used so much, there is also an advantage that the fall of the energy density based on separator is small. Furthermore, if the capacity of a zinc pole is regulated in the range in which the reversibility of the charge-and-discharge reaction of a positive electrode (positive active material) is materialized, oxygen can be prevented from generating from a positive electrode at the time of charge.

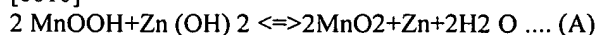
[0006] For example, in JP,50-2251,B, the alkali zinc battery which regulated negative-electrode capacity in the range in which the reversibility of the charge-and-discharge reaction of the positive electrode which makes manganese dioxide (MnO₂) a subject is materialized is proposed. This cell is a cell which regulated the capacity factor of a positive electrode and a negative electrode in view of stopping returning to manganese dioxide and the reversibility of the charge-and-discharge reaction of a positive electrode stopping materializing even if 4 oxidation 3 irreversible manganese (Mn 3O₄) will generate and it will charge, if 0.4 or more electrons per mol of manganese dioxide discharge so that 0.4 or more electrons of manganese dioxide might not discharge.

[0007] Moreover, in JP,62-143368,A, the alkali zinc battery which carried out 5-20 weight section addition of the silver oxide to the positive-active-material slack manganese dioxide 100 weight section is proposed. This cell is a cell which suppressed generating of the oxygen from the positive electrode at the time of charge by setting up and carrying out constant-potential charge of the charge voltage to below a predetermined value, or setting up and carrying out constant-current charge of the charge final voltage to below a predetermined value.

[0008] However, since cell capacity is the cell (negative-electrode rule type cell) regulated by negative-electrode capacity, each above-mentioned conventional alkali zinc battery has the problem that number cycle ***** and cell capacity fall charge and discharge greatly in these cells. The reason the cell capacity of a negative-electrode rule type cell falls greatly in this way is as follows.

[0009] A formula (A) is the charge-and-discharge reaction of the alkali zinc battery which makes manganese dioxide a positive active material. Moreover, a formula (B) is a zincy equilibrium formula. Facing the right of a formula (A) and the arrow mark in (B) shows a charge reaction, and facing the left shows an electric discharge reaction.

[0010]



[0011]

$$\text{Zn(OH)}_2 + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Zn(OH)}_4^{2-} \dots (\text{B})$$

[0012] Since a charge reaction is a reaction which water generates as shown in a formula (A), if it charges, the concentration of the hydroxide ion will decrease. If the concentration of the hydroxide ion decreases, since the balance of a formula (B) will shift leftward, zinc solubility will decrease and poor charge will become easy to take place, it becomes easy to generate hydrogen from a negative electrode. On the other hand, since an electric discharge reaction is a reaction by which water is consumed, if charge and discharge are repeated, a negative electrode will become easy to carry out passivation (phenomenon in which the electrolytic solution becomes that a reaction site is hard to be supplied, and electric discharge becomes difficult) of it. Reduction in water brings about the short supply of the electrolytic solution to the reaction site of a negative electrode. The poor charge and passivation of a negative electrode in such an alkali zinc battery become the big factor of a charge-and-discharge cycle property fall by the inside-out type cell with the deep reaction depth of a negative electrode, although the reaction depth of a negative electrode seldom becomes a problem by the shallow spiral type cell. [0013] this invention is made in view of the above situation, and aims at offering an inside-out type cell with a sufficient charge-and-discharge cycle property.

[0014]

[Means for Solving the Problem] The closed mold alkali zinc battery (this invention cell) concerning this invention The tubed positive electrode which makes an active material the matter which has reversibility in a charge-and-discharge reaction, Separator and the negative electrode allotted through the aforementioned separator in the cylinder of the aforementioned tubed positive electrode, Positive-electrode capacity is [in / the early stages of a charge-and-discharge cycle / have the alkali electrolytic solution and / at least] a closed mold alkali zinc battery smaller than negative-electrode capacity. The geometric capacity P of the non-charged active material which exists in a negative electrode will be 0.3 to 1.8 times the cell capacity in the full charge state in early stages of a charge-and-discharge cycle. Moreover, in the full electric discharge state in early stages of a charge-and-discharge cycle, it is characterized by setting up the amount of each of the non-charged active material in the negative electrode at the time of cell assembly, and zinc so that the geometric capacity Q of the zinc which exists in a negative electrode may be 0.6 to 2.5 times the cell capacity.

[0015] this invention cell is a cell (positive-electrode rule type cell) by which positive-electrode capacity is smaller than negative-electrode capacity, namely, cell capacity is regulated [in / the early stages of a charge-and-discharge cycle / at least] by positive-electrode capacity. in addition, "-- at least -- the early stages of a charge-and-discharge cycle -- setting -- " -- limitation is a shell in consideration of positive-electrode capacity becoming larger than negative-electrode capacity, when charge and discharge are repeated over a long period of time, even if positive-electrode capacity is generally smaller than negative-electrode capacity in the early stages of a charge-and-discharge cycle in the early stages of a charge-and-discharge cycle, that the charge-and-discharge efficiency of an alkali zinc battery is 100% and since zinc tends to deteriorate compared with a positive active material MnO₂ which can suppress generating of the oxygen from a positive electrode if the charge potential of a positive electrode is regulated and it charges as a positive active material by the conventional closed mold alkali zinc battery Since it was used Although the negative-electrode rule type capacity design which must use these matter so much was unavoidably adopted in order to obtain the electric capacity of a reversible reaction As a positive active material, it has reversibility in a charge-and-discharge reaction, and if the matter which can suppress generating of oxygen is used by charge potential regulation of a positive electrode, even if it adopts a positive-electrode rule type capacity design like this invention cell, oxygen will not occur from a positive electrode at the time of charge.

[0016] As matter which has reversibility in a charge-and-discharge reaction, and can moreover suppress oxygen evolution by charge potential regulation of the potential of a positive electrode, the crystal structure in an electric discharge state is alpha-nickel (OH)₂. Alpha-nickel (OH)₂ whose crystal structure in a charge state it is the type crystal structure and is the gamma-NiOOH type crystal structure (OH) The solid solution with Mn is illustrated.

[0017] Why the geometric capacity P of the non-charged active material which exists in a negative electrode in the full charge state in early stages of a charge-and-discharge cycle is regulated 0.3 to 1.8 times of cell capacity In the case of less than 0.3 times, in order for cell capacity to be regulated by negative-electrode capacity, when causing a capacity fall and exceeding 1.8 times on the other hand It is because the utilization factor of the zinc at the time of electric discharge falls in order for ion conductivity to fall by reduction of the amount of pouring in of the electrolytic solution, while the electronic-conduction nature of a negative electrode falls by the superfluous non-charged active material. As an example of a non-charged active material, zinc hydroxide (Zn₂(OH)) and a zinc oxide (ZnO) are mentioned. Zinc hydroxide is desirable. It is because a charge-and-discharge cycle property improves compared with the case where a zinc oxide is used since the moisture children in a fuel cell subsystem will increase in number and it will be hard coming to carry out passivation of the zinc at the time of electric discharge, if zinc hydroxide is used. Moreover, the reason the geometric capacity Q of the zinc which exists in a negative electrode in the full electric discharge state in early stages of a charge-and-discharge cycle is regulated 0.6 to 2.5 times of cell capacity is that the utilization factor of the zinc at the time of electric discharge falls in order for ion conductivity to fall by reduction of the amount of pouring in of the electrolytic solution when in the case of less than 0.6 times causing a capacity fall in order for cell capacity to be regulated by negative-electrode capacity, and exceeding 2.5 times on the other hand. In addition, the suitable numerical range about the geometric capacity Q of the zinc which exists in the geometric capacity P of the non-charged active material which exists in the above-mentioned full charge state, and a full electric discharge state is universal regardless of the configuration and capacity of a cell. It is desirable to make a positive electrode into a cylindrical shape, since a negative electrode is allotted in the cylinder of a tubed positive electrode, although especially the configuration of a positive electrode and a negative electrode is not limited, and to make a negative electrode into a cylindrical shape or a cylindrical shape. It is because opposite distance of the positive electrode and negative electrode which separated separator can be made equal over a positive electrode and the whole negative electrode.

[0018] Since the amount of each of the non-charged active material in a negative electrode and zinc is set up proper by this invention cell like ****, in a charge-and-discharge cycle, zinc cannot deteriorate easily.

[0019]

[Example] It is possible to change this invention suitably in the range which is not limited to the following example at all and does not change the summary, and to carry out hereafter, although this invention is further explained to a detail based on an example.

[0020] (Experiment 1) In this experiment, the geometric capacity P of a non-charged active material and the relation of a charge-and-discharge cycle property which exist in a negative electrode in the full charge state in early stages of a charge-and-discharge cycle were investigated.

[0021] [Production of a positive electrode] Sodium-hydroxide solution was dropped 10% of the weight with aqueous ammonia 10% of the weight, pH of liquid was adjusted to 10.0 ± 0.4 , and 1l. of solution which melted 0.2 mols of nickel sulfates and 0.1 mols of manganese sulfates was made to generate precipitate. Subsequently, after filtering this precipitate and being immersed for one week into 20-% of the weight potassium-hydroxide solution at the room temperature, the supernatant was removed, it washed, filtered and dried with a lot of water, and the positive active material was produced. By the X diffraction and the electron-probe microprobe analysis (EPMA; Electron Probe Microanalyser), this positive active material is alpha-nickel (OH) 2. Alpha-nickel 2 which has the type crystal structure (OH) It checked that it was the solid solution with Mn. Subsequently, it mixed having applied the above-mentioned positive-active-material 90 weight section, the graphite 10 weight section, and the water 10 weight section for 30 minutes, pressurization molding was carried out, and the positive electrode of a cylindrical shape with the outer diameter of 13.3mm, a bore [of 10.3mm], and a height of 12mm was produced. In manufacture of a cell, this positive electrode was used for three-piece length as a positive electrode of one cylindrical shape in piles.

[0022] [Production of a negative electrode] into the mixture of the various rates of zinc (Zn) and a zinc oxide (ZnO) 3 oxidization 2 indium (In 2O₃), CMC (carboxymethyl cellulose), PTFE (polytetrafluoroethylene) and water were added and kneaded, the paste was prepared, this paste was applied and stuck to the peripheral face of the copper negative-electrode current collection rod (diameter of 2.5mmphi) which carried out indium plating by pressure, and the negative electrode of a cylindrical shape with a height of 38mm was produced. Each ratio of zinc, a zinc oxide, 3 oxidization 2 indium, 3 oxidization 2 indium to the total amount of CMC and PTFE, and CMC and PTFE was made into 2.5 % of the weight, 1.0 % of the weight, and 0.5 % of the weight, respectively. Moreover, the ratio of the water to the total amount of zinc and a zinc oxide was made into about 20 % of the weight.

[0023] [Production of a cell] The inside-out type closed mold alkali zinc batteries A11-A16 (this invention cell), and B11 and B12 (comparison cell) were produced using an above-mentioned positive electrode and an above-mentioned negative electrode. As the electrolytic solution, 40% of the weight of potassium-hydroxide solution was used, and this was poured in to the state where the positive electrode and negative electrode of each cell are immersed completely. The scale factor (scale factor of P) to the amount of each of the zinc used for each cell, a zinc oxide, and the electrolytic solution and the cell capacity of the geometric capacity P of the non-charged active material which exists in a negative electrode in the full charge state in early stages of a charge-and-discharge cycle, and the scale factor (scale factor of Q) to the cell capacity of the geometric capacity Q of the zinc which exists in a negative electrode in the full electric discharge state in early stages of a charge-and-discharge cycle are shown in Table 1. The case of this invention cell A13 is made into an example, and the calculation method of the scale factor of P and the scale factor of Q is shown below.

[0024] (The calculation method of the scale factor of P) The non-charged active material which exists in a negative electrode in the full charge state in early stages of a charge-and-discharge cycle means the zinc oxide which was not charged. Since this invention cell is a cell by which cell capacity is regulated by positive-electrode capacity, the cell capacity in early stages of a charge-and-discharge cycle is 1Ah which is the capacity of a positive active material. Since the geometric capacity of a zinc oxide is 0.658 Ah/g, the capacity of the zinc oxide with which it was filled up at the time of electrode production serves as 1.64Ah(s) (0.658 Ah/gx2.5g), and the geometric capacity P of the non-charged active material which exists in a negative electrode in the full charge state in early stages of a charge-and-discharge cycle serves as 0.64Ah (1.64Ah-1Ah). The scale factor (geometric capacity P / cell capacity of a non-charged active material) of P rounds off the 2nd figure below a small number of point, and is set to about 0.6 (0.64Ah/1Ah) from this.

[0025] (The calculation method of the scale factor of Q) At the time of the electric discharge in early stages of a charge-and-discharge cycle, the capacitive component of the zinc which the zinc oxide was charged and was generated, i.e., 1Ah, discharges. Therefore, the amount of the zinc which exists in a negative electrode in the full electric discharge state in early stages of a charge-and-discharge cycle is equal to the amount of the zinc with which it was filled up at the time of electrode production. Since zincky geometric capacity is 0.820 Ah/g, the geometric capacity Q of the zinc which exists in a negative electrode in the full electric discharge state in early stages of a charge-and-discharge cycle serves as 1.23Ah (0.820 Ah/gx1.5g). The scale factor (geometric capacity Q / cell capacity of non-discharged zinc) of Q rounds off the 2nd figure below a small number of point, and is set to about 1.2 (1.23Ah/1Ah) from this.

[0026]

[Table 1]

| 電池 | Zn (g) | ZnO (g) | 電解液 (g) | Pの 倍率 | Qの 倍率 | 1サイクル目 の放電容量 (mAh) | 10サイクル 目の放電容量 (mAh) |
|-------------|-----------|------------|------------|----------|----------|--------------------------|---------------------------|
| 比較電池 B 1 1 | 1.5 | 1.6 | 3.4 | 0.1 | 1.2 | 900 | 770 |
| 本発明電池 A 1 1 | 1.5 | 1.9 | 3.0 | 0.3 | 1.2 | 1000 | 980 |
| 本発明電池 A 1 2 | 1.5 | 2.0 | 2.9 | 0.3 | 1.2 | 1010 | 990 |
| 本発明電池 A 1 3 | 1.5 | 2.5 | 2.5 | 0.6 | 1.2 | 1020 | 990 |
| 本発明電池 A 1 4 | 1.5 | 3.0 | 2.3 | 1.0 | 1.2 | 1040 | 1000 |
| 本発明電池 A 1 5 | 1.5 | 3.5 | 2.1 | 1.3 | 1.2 | 1050 | 1010 |
| 本発明電池 A 1 6 | 1.5 | 4.2 | 1.8 | 1.8 | 1.2 | 1020 | 1000 |
| 比較電池 B 1 2 | 1.5 | 4.5 | 1.7 | 2.0 | 1.2 | 950 | 770 |

[0027] Drawing 1 is the cross section of the produced inside-out type cell. The inside-out type cell a of illustration consists of the positive-electrode can (positive-electrode external terminal) 1 of a closed-end cylindrical shape, the negative-electrode lid (negative-electrode external terminal) 2, the insulating packing 3, the negative-electrode current collection rod 4, the positive electrode (nickel pole) 5 of a cylindrical shape, laminating separator 6 of the closed-end cylindrical shape which carried out the laminating of the Vynolon nonwoven fabric to cellophane, a cylindrical negative electrode (zinc pole) 7, etc.

[0028] A cylindrical peripheral face is made to contact the inner skin of the body of the positive-electrode can 1, the cylinder-like positive electrode 5 is contained by the positive-electrode can 1, the pressure welding of the laminating separator 6 is carried out to the inner skin of a positive electrode 5, and the pressure welding of the cylindrical negative electrode 7 is carried out to the inside of the laminating separator 6. The negative-electrode current collection rod 4 which had the end supported by the insulating packing 3 with which the positive-electrode can 1 and the negative-electrode lid 2 are insulated electrically is inserted in the cylindrical negative electrode 7. Opening of the positive-electrode can 1 is lidded with the negative-electrode lid 2. Sealing of a cell is made by closing the opening edge of a positive-electrode can inside, after inserting the insulating packing 3 in opening of the positive-electrode can 1 and laying the negative-electrode lid 2 on it.

[0029] [Service capacity of 1 cycle eye of each cell, and 10 cycle eye] The service capacity of 10 cycle *****, 1 cycle eye of each cell, and 10 cycle eye was investigated for the charge and discharge which make 1 cycle the process which discharges until a cell voltage falls to 1.0V by 100mA, after charging about eight sorts of above-mentioned closed mold alkali zinc batteries by which only negative electrodes differ until a cell voltage goes up to 1.95V by 100mA. A result is shown in previous Table 1. (In addition, the positive active material 2 used in this experiment, i.e., alpha-nickel, (OH) It checked that the solid-solution matter with Mn changes to the matter which has the gamma-NiOOH type crystal structure by charge, and that it was the matter which has reversibility in the charge-and-discharge reaction which oxygen does not generate from a positive electrode at the time of charge.)

[0030] As shown in Table 1, by this invention cells A11-A16, service capacity is decreasing greatly in 10 cycle eye by the comparison cells B11 and B12 to service capacity not decreasing so much in 10 cycle eye. By setting up the amount of each of the non-charged active material in the negative electrode at the time of cell assembly and zinc shows that an inside-out type cell with a sufficient charge-and-discharge cycle property is obtained so that the geometric capacity P of the non-charged active material which exists in a negative electrode in the full charge state in early stages of a charge-and-discharge cycle (for example, 1 cycle eye) may be 0.3 to 1.8 times the cell capacity from this result.

[0031] <Experiment 2> In this experiment, the zincky geometric capacity Q and the relation of a charge-and-discharge cycle property which exist in a negative electrode in the full electric discharge state in early stages of a charge-and-discharge cycle were investigated.

[0032] this invention cells A21-A25 and the comparison cells B21 and B22 were produced like the experiment 1 except having changed the amount of each of the zinc used in case a negative electrode is produced, and a zinc oxide, and the amount of the electrolytic solution (40-% of the weight potassium-hydroxide solution), as shown in Table 2. The scale factor (scale factor of P) to the amount of each of the zinc used for each cell, a zinc oxide, and the electrolytic solution and the cell capacity of the geometric capacity P of the non-charged active material which exists in a negative electrode in the full charge state in early stages of a charge-and-discharge cycle, and the scale factor (scale factor of Q) to the cell capacity of the geometric capacity Q of the zinc which exists in a negative electrode in the full electric discharge state in early stages of a charge-and-discharge cycle are shown in Table 2. Subsequently, the charge-and-discharge cycle examination of the same conditions as what was performed in the experiment 1 was performed, and the service capacity of 1 cycle eye of each cell and 10 cycle eye was investigated. A result is shown in Table 2. The result of this invention cell A13 is also posted and shown in Table 2 from Table 1.

[0033]

[Table 2]

| 電池 | Zn (g) | ZnO (g) | 電解液 (g) | Pの 倍率 | Qの 倍率 | 1サイクル目 の放電容量 (mAh) | 10サイクル 目の放電容量 (mAh) |
|-------------|-----------|------------|------------|----------|----------|--------------------------|---------------------------|
| 比較電池 B 2 1 | 0.5 | 2.5 | 3.5 | 0.6 | 0.4 | 800 | 750 |
| 本発明電池 A 2 1 | 0.7 | 2.5 | 3.3 | 0.8 | 0.6 | 990 | 960 |
| 本発明電池 A 2 2 | 1.0 | 2.5 | 2.9 | 0.6 | 0.8 | 1010 | 990 |
| 本発明電池 A 1 3 | 1.5 | 2.5 | 2.5 | 0.6 | 1.2 | 1020 | 990 |
| 本発明電池 A 2 3 | 2.0 | 2.5 | 2.3 | 0.6 | 1.6 | 1030 | 1000 |
| 本発明電池 A 2 4 | 2.5 | 2.5 | 2.1 | 0.6 | 2.1 | 1020 | 990 |
| 本発明電池 A 2 5 | 3.1 | 2.5 | 1.9 | 0.6 | 2.5 | 1000 | 960 |
| 比較電池 B 2 2 | 3.5 | 2.5 | 1.7 | 0.6 | 2.9 | 910 | 670 |

[0034] As shown in Table 2, by this invention cells A21-A25, service capacity is decreasing greatly in 10 cycle eye by the comparison cells B21 and B22 to service capacity not decreasing so much in 10 cycle eye. By setting up the amount of each of the non-charged active material in the negative electrode at the time of cell assembly and zinc shows that an inside-out type cell with a sufficient charge-and-discharge cycle property is obtained so that the geometric capacity Q of the zinc which exists in a negative electrode in the full electric discharge state in early stages of a charge-and-discharge cycle may be 0.6 to 2.5 times the cell capacity from this result.

[0035] <Experiment 3> In this experiment, the kind of non-charged active material and the relation of a charge-and-discharge cycle property were investigated.

[0036] It replaced with the zinc oxide and this invention cells A31-A34 were produced like the production method of this invention cell A13 in experiment 1 except having used the mixture or zinc hydroxide of a zinc oxide and zinc hydroxide ($Zn_2(OH)_2$). The scale factor (scale factor of P) to the amount of each of the zinc used for each cell, a zinc oxide, zinc hydroxide, and the electrolytic solution and the cell capacity of the geometric capacity P of the non-charged active material which exists in a negative electrode in the full charge state in early stages of a charge-and-discharge cycle, and the scale factor (scale factor of Q) to the cell capacity of the geometric capacity Q of the zinc which exists in a negative electrode in the full electric discharge state in early stages of a charge-and-discharge cycle are shown in Table 3. Subsequently, the charge-and-discharge cycle examination of the same conditions as what was performed in the experiment 1 was performed, and the service capacity of 1 cycle eye of each cell and 10 cycle eye was investigated. A result is shown in Table 3. The result of this invention cell A13 is also posted and shown in Table 3 from Table 1.

[0037]

[Table 3]

| 電池 | Zn (g) | ZnO (g) | Zn(OH) ₂ (g) | 電解液 (g) | Pの 倍率 | Qの 倍率 | 1サイクル目 の放電容量 (mAh) | 10サイクル 目の放電容量 (mAh) |
|----------|-----------|------------|----------------------------|------------|----------|----------|--------------------------|---------------------------|
| 本発明電池A13 | 1.5 | 2.5 | 0 | 2.5 | 0.6 | 1.2 | 1020 | 990 |
| 本発明電池A31 | 1.5 | 1.5 | 1.0 | 2.5 | 0.6 | 1.2 | 1020 | 1000 |
| 本発明電池A32 | 1.5 | 1.0 | 1.5 | 2.5 | 0.6 | 1.2 | 1020 | 1000 |
| 本発明電池A33 | 1.5 | 0.5 | 2.0 | 2.5 | 0.6 | 1.2 | 1020 | 1010 |
| 本発明電池A34 | 1.5 | 0 | 2.5 | 2.5 | 0.6 | 1.2 | 1030 | 1020 |

[0038] It turns out that zinc hydroxide is more desirable than Table 3 as a non-charged active material used in case a negative electrode is produced. In addition, since the moisture child in a fuel cell subsystem increased [the service capacity of 1 cycle eye of this invention cell A34] large one a little a little compared with the service capacity of this invention cell A13 and 1 cycle eye of A31-33, it is because the utilization factor of a positive electrode improved a little.

[0039] Although the charge start type inside-out type cell which discharges the first time was explained in the above-mentioned example after charging, this invention can be applied also to the electric discharge start type inside-out type cell which can discharge the first time, without charging.

[0040]

[Effect of the Invention] By this invention, a closed mold alkali zinc battery with a sufficient charge-and-discharge cycle property is offered.

[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] Positive-electrode capacity is [in / the early stages of a charge-and-discharge cycle / have the following and / at least] a closed mold alkali zinc battery smaller than negative-electrode capacity. The geometric capacity P of the non-charged active material which exists in a negative electrode will be 0.3 to 1.8 times the cell capacity in the full charge state in early stages of a charge-and-discharge cycle. Moreover, the closed mold alkali zinc battery characterized by setting up the amount of each of the non-charged active material in the negative electrode at the time of cell assembly, and zinc in the full electric discharge state in early stages of a charge-and-discharge cycle so that the geometric capacity Q of the zinc which exists in a negative electrode may be 0.6 to 2.5 times the cell capacity. The tubed positive electrode which makes an active material the matter which has reversibility in a charge-and-discharge reaction. Separator. The negative electrode allotted through the aforementioned separator in the cylinder of the aforementioned tubed positive electrode. Alkali electrolytic solution.

[Claim 2] The closed mold alkali zinc battery according to claim 1 whose non-charged active material in the negative electrode at the time of the aforementioned cell assembly is zinc hydroxide.

[Claim 3] The closed mold alkali zinc battery according to claim 1 whose matter which has reversibility in the aforementioned charge-and-discharge reaction is matter which has the gamma-NiOOH type crystal structure in a charge state.

[Claim 4] The closed mold alkali zinc battery according to claim 1 whose aforementioned negative electrode the aforementioned positive electrode is a cylindrical shape, and is a cylindrical shape or a cylindrical shape.

[Translation done.]